

Oberflächenmodifizierte Partikel

Die vorliegende Erfindung betrifft durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit ein oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.

Die Farbgebung eines Gegenstandes beeinflusst neben der Form des Gegenstandes im wesentlichen sein Erscheinungsbild. Die Farbgebung ist deshalb auch eine Möglichkeit um Gegenstände ansprechender zu gestalten und somit auch aufzuwerten. Eine Vapor Deposition von Farbmitteln, wie in DE 10000592 A1 beschrieben, ist eine teure und aufwendige Methode. Die einfache Einbettung von Farbmitteln in ein Polymerplättchen, wie z. B. aus der GB 1119748 B1 bekannt, führt nicht zu besonderen Farbeffekten (wie z. B. Farbflop, Metallganz).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Farbe bestehender Farbmittel, insbesondere von Pigmenten, in einfacher Art und Weise stark zu verändern. Diese Möglichkeit der Änderung der Farbeigenschaften bietet sich insbesondere für Effektpigmente, im wesentlichen bei Interferenz- und Metallpigmenten, an, da es dadurch ermöglicht wird, die ursprünglich nur in einem vorgegebenen Rahmen variierbaren Farbeigenschaften vielfältig zu ändern und somit diesen Rahmen erheblich zu erweitern. Da es sich bei diesen Pigmenten vorzugsweise um reflektierende oder interferierende Pigmente handelt, bei denen die Absorption von Licht oftmals nur eine geringe Rolle spielt, kann durch Immobilisierung von absorbierenden Farbmitteln der Farbbereich dieser Pigmente wesentlich erweitert werden. Im Falle von Interferenzpigmenten, bei denen eine gewisse Transparenz vorhanden ist, wird dadurch zusätzlich die Deckkraft erhöht.

Gegenstand der Erfindung sind daher durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Partikel, die mit ein oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.

Durch Mischung und Homogenisierung des Farbmittels mit dem bereits vorhandenen und nicht während des Belegungsprozess gebildeten Polymers wird das Farbmittel effizienter und homogener auf die Oberfläche des Effektpigments aufgebracht, als wenn das Polymere oder allgemein das Fällungsmittel erst durch in situ Polymerisation gebildet wird, den Farbstoff während des Fällprozesses einschließt und so den Farbstoff auf der Oberfläche immobilisiert. Derartige Verfahren sind z. B. bekannt aus U.S. 4,323,554, RU 2133218 C1 und U.S. 5,037,475. Der Versuch Farbstoffe durch verbesserte adsorbitive (DE 19933138 A1, U.S. 6,113,683, EP 0919598 A2, U.S. 6,022,911) oder ladungskontrollierte (U.S. 5,814,686) Wechselwirkung aufzubringen wie aus DE 19933138 A1, U.S. 6,113,683, EP 0919598 A2, U.S. 6,022,911, U.S. 5,814,686 bekannt, ist ebenfalls als nicht so effizient zu werten wie im vorliegenden Fall der Erfindung, bei dem der Farbstoff vor der Fällung mit dem Fällungsmittel homogenisiert wird.

Ferner ist beim Einschluss eines organischen Farbmittels in eine anorganische Matrix aufgrund der nicht so starken Wechselwirkung zwischen Farbmittel und Matrix mit einer schlechteren Immobilisierung zu rechnen, was sich oft im Ausblühen (bleeding/blooming) des organischen Pigments in der Lackschicht bemerkbar macht, wie z. B. aus U.S. 4,323,554 und RU 2133218 bekannt. Da die vorliegende Erfindung ein organisches Polymer als Immobilisierungsmatrix des Farbmittels verwendet, werden bleeding/blooming-Effekte sehr stark zurückgedrängt und können durch spezielle Anpassung des Polymeren an das Farbmittel ausgeschlossen werden. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten UCST- und LCST-Polymere zeigen ferner eine sehr gute Wechselwirkung mit anorganischen Stoffen, so dass auch diese ohne Probleme auf der Oberfläche fixiert werden können, da ohnehin diese Stoffe nicht zur Migration neigen.

Im Vergleich zum Stand der Technik ist das erfindungsgemäße Verfahren einfacher durchführbar (Abscheidung nur durch Änderung der Temperatur, keine Ladungskontrolle, in situ-Polymerisation), universeller (wenig von Oberflächeneigenschaften abhängig) und effizienter, (da das Farbmittel direkt im Fällungsmittel homogenisiert wird und oftmals auch besser immobilisiert werden kann).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der oberflächenmodifizierten Substrate sowie deren Verwendung, u.a. in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, als Pigment für den Korrosionsschutz, als
5 Dotierstoff für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen und das Laserschweißen und in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z. B. Granulate, Pellets, Briketts, etc., geeignet.

10 Geeignete Partikel sind Effektpigmente, aber auch anorganische und organische sphärische Pigmente, wie z.B. Titandioxidpigmente, Eisenoxidpigmente und Cu-Phthalocyanin-Pigmente.

15 Es ist auch möglich ein plättchenförmiges Substrat, wie z.B. Aluminium-, Al_2O_3 -, SiO_2 -Plättchen, Graphitplättchen, Glasplättchen und/oder Glimmer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren direkt mit organischen oder anorganischen Farbmitteln zu belegen um so ein neues Farbpigment zu erzeugen.

20 Als Effektpigmente werden vorzugsweise handelsübliche Metalleffektpigmente, wie z.B. ChromaFlair-Pigmente von der Fa. Flex, beschichtete oder unbeschichtete Aluminiumplättchen, Goldbronzepigmente, z.B. von der Fa. Eckart, beschichtete Eisenoxidplättchen, wie z.B. Paliochrom®-
25 Pigmente von der BASF, Sicopearl-Pigmente von der BASF sowie goniochromatische Pigmente von der BASF, wie sie z.B. in der EP 0 753 545 A2 beschrieben werden, sowie Perlglanzpigmente und Interferenzpigmente – mit Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente - erhältlich z.B. von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iriodin® - verwenden.
30 Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, DE 38 42 330, DE 41 37 764, EP 0 608 388, DE 196 14 637, DE 196 18 569 bekannt. Vorzugsweise
35 werden Perlglanzpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate verwendet. Besonders bevorzugte Effektpigmente sind holographische

Pigmente, leitfähige und magnetische Pigmente, Metalleffektpigmente, z. B. auf Basis von Aluminium- und/oder Eisenplättchen sowie Effektpigmente, wie z.B. Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, goniochromatische Pigmente und Mehrschichtpigmente.

5

Bei den plättchenförmigen Substraten handelt es sich vorzugsweise um natürlichen oder synthetischen Glimmer, BiOCl -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas- oder Graphitplättchen. Bevorzugte Effektpigmente sind mit TiO_2 (Rutil oder Anatas) beschichtete Substrate, wie z. B. mit TiO_2 beschichteter natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO_2 beschichtete SiO_2 -, Al_2O_3 -, Graphit-, Glas-, Fe_2O_3 - oder Metallplättchen, insbesondere Aluminiumplättchen. Insbesondere werden als Substrat natürlicher oder synthetischer Glimmer, SiO_2 -Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Keramikplättchen oder synthetische trägerfreie Plättchen eingesetzt. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtpigmente mit zwei, drei oder mehr Schichten, die eine oder mehrere TiO_2 -Schichten enthalten.

10

15

Besonders bevorzugte Effektpigmente werden nachfolgend genannt:

20

Substrat + TiO_2

Substrat + Fe_2O_3

Substrat + Fe_3O_4

Substrat + Cr_2O_3

Substrat + Titansuboxide

25

Substrat + TiO_2 + Fe_2O_3

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

30

Substrat + Fe_2O_3 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

wobei es sich beim dem Substrat vorzugsweise um Glimmer, Al_2O_3 -, SiO_2 -, Glas- oder Metallplättchen sowie um Metall-beschichtete anorganische Plättchen handelt.

35

Es können auch Gemische verschiedener Effektpigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

Geeignete Farbmittel sind alle dem Fachmann bekannten Farbstoffe und organischen und anorganischen Farbpigmente. Besonders geeignete organische Pigmente aus der Color Index Liste sind z.B. Monoazopigmente C.I. Pigmente Brown 25, C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 67, C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 3, 57 : 1, 251, 112, 146, 170, 184, 210, und 245, C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 65, 97, 151 und 183; Diazopigmente C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44, C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242, C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; Anthanthronpigmente C.I. Pigmente Red 168, Anthrachinonpigmente C.I. Pigment Yellow 147 und 177, C.I. Pigment Violet 31; Anthrapyrimidinpigmente C.I. Pigment Red 122, 202 und 206, C.I. Pigment Violet 19; Chinophthalonpigmente C.I. Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente C.I. Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente C.I. Pigmente Violet 23 und 37; Flavanthronpigmente C.I. Pigment Blue 60 und 64; Isoindolinpigmente C.I. Pigment Orange 69, C.I. Pigment Red 260, C.I. Pigment Yellow 139 und 185; Isoindolinonpigmente C.I. Pigment Orange 61, C.I. Pigment Red 257 und 260, C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185; Isoviolanthronpigmente C.I. Pigment Violet 31, Metallkomplexpigmente C.I. Pigment Yellow 117 und 153, C.I. Pigment Green 8; Perinonpigmente C.I. Pigment Orange 43, C.I. Pigment Red 194; Perylenpigmente C.I. Pigment Black 31 und 32, C.I. Pigment Red 123, 149, 178 17j9, 190 und 224, C.I. Pigment Violet 29; Phthalocyaninpigmente C.I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16, C.I. Pigment Green 7 und 36; Pyranthronpigmente C.I. Pigment Orange 51, C.I. Pigment Red 216; Thioindigopigmente C.I. Pigment Red 88 und 181, C.I. Pigment Violet 38; Triarylcarboniumpigmente C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62, C.I. Pigment Green 1, C.I. Pigment Red 81, 81 : 1 und 169, C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; Anilinschwarz (C.I. Pigment Black 1); Aldazingelb (C.I. Pigment Yellow 101) sowie C.I. Pigment Brown 22 und Liquid Crystal Polymers (LCP-Pigmente).

Besonders bevorzugte organische Pigmente sind Cu-Phthalocyaninblau, Heliogen Blau, Carminrot, Berliner Blau, Azopigmente, Azofarbstoffe, Perylenpigmente, Liquid Crystal Polymers und Fluoreszenzpigmente oder deren Gemische.

5

Die Farbmittel werden in Mengen von 0,001 - 150 %, besonders bevorzugt 5 - 50 %, insbesondere von 10 - 30 % Gew.% bezogen auf das Polymer eingesetzt.

10

Es können auch Gemische verschiedener Farbmittel eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge aber 150 % nicht übersteigen sollte.

15

Interessant kann auch der Einbau zusätzlicher streuender Partikel sein, wenn ein Effekt abgedämpft werden soll. Um diesen Effekt zu erreichen, ist es von Vorteil eine Dispersion des streuenden Pigments, z. B. eines Titandioxidpigments, im LCST- bzw. UCST-Polymer zusammen mit dem Farbmittel auf ein Effektpigment aufzufallen.

20

Der Anteil an streuenden Partikeln beträgt 0 - 150 %, besonders bevorzugt 5 - 50 %, insbesondere 10 - 30 % Gew.% bezogen auf das Polymer.

25

Die vorliegende Erfindung kann auch dazu dienen, durch Einschluss von transparenten Stoffen, insbesondere von Nanoteilchen, die physikalischen Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf den Brechungsindex, der Oberfläche wesentlich zu verändern. Ferner wird durch die Auffällung von Lumineszenzfarbstoffen, Fluoreszenzfarbstoffen oder Phosphoreszenzfarbstoffen unter Verwendung von LCST/UCST-Polymeren ein Verfahren zugänglich, das es ermöglicht, die oftmals teureren Farbstoffe als oberste Schicht auf der Oberfläche effizient aufzubringen. Oftmals werden diese Farbstoffe als Reinstoff verwendet, wobei nur die Oberfläche wirksam ist, oder es werden Verfahren zur Auffällung verwendet, bei denen es zu einer starken Nebenfällung des Farbstoffs kommt. Dieser Effekt der Nebenfällung kann bei dem vorliegenden Verfahren durch langsame, kontrollierte Fällung, durch Optimierung des Verhältnisses des LCST- bzw. UCST-Polymeren zum Farbmittel, durch Vormischung und Homogenisierung des Polymeren mit dem Farbmittel und durch Auswahl eines auf das Farbmittel

30

35

unterhalb der kritischen Temperatur des Polymeren gut stabilisierend wirkenden LCST-/UCST-Polymeren erreicht werden.

5 Die Abscheidung des Farbmittels und gegebenenfalls weiterer Additive kann derart erfolgen, indem das Farbmittel mit dem entsprechenden LCST/UCST-Polymeren gemischt wird (Lower Solution Temperature-Polymere, werden bei Temperaturerhöhung im Medium unlöslich), bzw. UCST-Polymeren (Upper Solution Temperature-Polymere, werden bei Abkühlung im Medium unlöslich). Dies kann bei Farbstoffen durch
10 einfache Zumischung des Farbstoffs zum Polymer unter leichtem Rühren geschehen, wobei im Falle von Farbpigmenten eine Dispergierung des Farbpigments unter Verwendung einer Perlmühle oder Schüttelmaschine im Polymer oder in einer entsprechenden Polymerlösung notwendig wird. Die Farbmittel / LCST- bzw. UCST-Polymermischung wird danach in das
15 flüssige Medium gegeben, das die zu beschichtenden Effektpigmente enthält. Dabei muss beachtet werden, dass dies bei einer Temperatur geschieht, die unterhalb der LCST-, bzw. oberhalb der UCST-Temperatur liegt, so dass das Farbmittel durch das Polymer stabilisiert wird. Kommt es nun zur Temperaturänderung in Richtung der Präzipitationstemperatur des
20 Polymeren, so nimmt die Stabilisierung des Farbmittels durch das Polymere ab und es scheidet sich eine Polymer/Farbmittelschicht auf der Oberfläche des Effektpigments ab, die dann nur noch durch eine zusätzlich durchgeführte Reaktion immobilisiert wird.

25 LCST-Polymere bzw. UCST-Polymere sind Polymere, die bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST bzw. UCST (lower bzw. upper critical solution temperature) aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden. Derartige
30 Polymere werden z.B. in der Literatur in "Polymere", H.-G. Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996 auf den Seiten 183 ff. beschrieben.

Geeignete LCST-Polymere bzw. UCST-Polymere für die vorliegende Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/60926 A1 und
35 WO 03/014229 A1 beschrieben werden.

5 Besonders geeignete LCST-Polymere sind Polyalkylenoxid-Derivate, vorzugsweise Polyethylenoxid (PEO)-Derivate, Polypropylenoxid (PPO)-Derivate, olefinisch modifizierte PPO-PEO-Block-Copolymere, mit Acrylat-modifizierte PEO-PPO-PEO-Dreiblock-Copolymere, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulose, Poly-(N-isopropylacrylamid) sowie Polysiloxane. Besonders bevorzugte LCST-Polymere sind mit olefinischen Gruppen modifizierte Siloxan-Polymere oder Polyether.

10 Geeignete UCST-Polymere sind insbesondere Polystyrol, Polystyrol-Copolymere und Polyethylenoxid-Copolymere.

15 Bevorzugt werden LCST- bzw. UCST-Polymere mit funktionellen Gruppen verwendet, die starke Wechselwirkungen und/oder chemische Bindungen mit dem Effektpigment und dem Anwendungsmedium, wie z. B. der Lackmatrix, eingehen. Alle dem Fachmann bekannten funktionellen Gruppen sind geeignet, insbesondere Silanol-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy-, Säureanhydrid- und Säuregruppen.

20 Die LCST- bzw. UCST-Polymere besitzen vorzugsweise Molmassen im Bereich von 300 bis 500.000 g/mol, insbesondere von 500 bis 20.000 g/mol.

25 Der Polymeranteil bezogen auf das Endprodukt beträgt in der Regel 0,1 - 80 Gew.%, vorzugsweise 1 - 30 Gew.%, insbesondere 1 - 20 Gew.%.

30 Vorzugsweise wird das Effektpigment mit einem immobilisierbaren LCST- und/oder UCST-Polymeren bzw. Polymergemisch enthaltend ein oder mehrere Farbstoffe in Anwesenheit eines Lösemittels gemischt. Das LCST-Polymer wird bei der Temperatur unterhalb der LCST gelöst, während das UCST-Polymer oberhalb der UCST gelöst wird. In der Regel beträgt die LCST-Temperatur 0,5 - 90 °C, vorzugsweise 35 - 80 °C, während die UCST-Temperatur bei 5 - 90 °C, insbesondere bei 35 - 60 °C liegt. Danach erfolgt gegebenenfalls die Zugabe von Additiven.

35 Anschließend wird die Temperatur in der Regel um ca. 5 °C über die LCST erhöht bzw. unter die UCST abgesenkt, wobei das Polymer ausfällt und

sich auf der Partikeloberfläche absetzt. Zuletzt findet die Immobilisierung in Form einer Vernetzung des Polymers auf der Partikeloberfläche statt, wobei das Polymer irreversibel auf der Partikeloberfläche fixiert wird. Die Immobilisierung kann z.B. radikalisch, kationisch, anionisch oder durch
5 eine Kondensationsreaktion stattfinden. Vorzugsweise werden die LCST- bzw. UCST-Polymere radikalisch oder durch eine Kondensationsreaktion vernetzt.

Für eine radikalische Vernetzung (Immobilisierung) der abgeschiedenen
10 Schicht in Wasser wird vorzugsweise Kaliumperoxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat in Konzentrationsbereichen von 1 – 100 Gew.% bezogen auf das zur Belegung verwendete olefinische LCST- bzw. UCST-Polymer eingesetzt. Die Vernetzung erfolgt in Abhängigkeit von der LCST- bzw. UCST-Temperatur des Polymeren bei 0 – 35 °C unter Verwendung
15 eines Katalysators, wie z. B. eines Fe(II)-Salzes, oder bei 40 – 100 °C durch direkten thermischen Zerfall des radikalischen Initiators.

Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein organisches Lösemittel benötigt wird, richtet sich die Wahl des Lösemittels nach der Löslichkeit
20 des verwendeten Polymers. Vorzugsweise ist das Lösemittel Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösemitteln zählen auch solche Lösemittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Beispiele für geeignete
25 Lösemittel sind Mono- und Polyalkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polybutylenglykol sowie die Mono- und Diether mit Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol der Polyalkylenglykole; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiolpropyl-ether, 1,2-Butan-1-
30 methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester wie z.B. Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäure-
35 triamid; Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkancarbonsäure wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Vorzugsweise werden die LCST- und/oder UCST-Polymerbeschichtungen als vollständige Umhüllung der Partikel vorgenommen. Besonders bevorzugt sind Effektpigmente, die eine LCST-Polymerumhüllung, insbesondere aus Polysiloxanen, oder alternierend eine LCST- und eine UCST-Polymerumhüllung aufweisen. Die Effektpigmente können auch mit zwei oder mehr aufeinanderfolgenden jeweils gleichen oder verschiedenen LCST- bzw. UCST-Polymeren umhüllt werden. Vorzugsweise enthalten die Effektpigmente nicht mehr als fünf Polymerumhüllungen.

Die Polymerschichtdicke bestimmt u.a. das Absetzverhalten, das sogenannte Seeding, der Effektpigmente. Das Seeding kann unterdrückt werden, indem die Polymerumhüllung entsprechend dick gewählt wird, so dass die Dichte der Pigmente beeinflusst wird. Die Partikel setzen sich langsamer ab und verdichten sich zumeist nicht so stark wie unbehandelte Effektpigmente, so dass sie leicht wieder aufgerührt werden können. Durch die Polymerumhüllung wird ebenfalls auch das Ausbluten der Pigmente im Anwendungsmedium weitgehend unterbunden.

Als besonders bevorzugt haben sich Polymerschichten von 2 - 500 nm, vorzugsweise 10 - 200 nm und insbesondere 20 - 80 nm erwiesen.

Die einzelnen LCST- und/oder UCST-Polymerschichten können neben dem Farbmittel auch Additive enthalten, die die chemische und/oder mechanische Stabilität der Partikel zusätzlich erhöhen oder erniedrigen.

Geeignete Additive sind z.B. Nanopartikel, wie z. B. Bariumsulfat, polymerisierbare Monomere, Weichmacher, Antioxidantien, Rußpartikel, Mikrotitan oder deren Gemische.

Der Anteil an Additiven beträgt vorzugsweise 0,001 bis 150 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 100 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Polymer.

Die Additive werden der Lösung des LCST- bzw. UCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST bzw. über die UCST abgesenkt

bzw. erhöht wird. Es kann jedoch auch eine direkte Dispergierung der Additive in die LCST- bzw. UCST-Polymere erfolgen, sofern diese flüssig vorliegen.

5 Durch die Oberflächenmodifizierung der Partikel mit einem ein Farbmittel
enthaltendes LCST- und/oder UCST-Polymer ändern sich die
physikalischen Parameter der Pigmente, wie z.B. der Brechungsindex.
Weiterhin kann auch die Hydrophilie bzw. Hydrophobie und damit auch die
10 Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung der Effektpigmente
in unterschiedlichen Anwendungsmedien durch eine geeignete
Polymerbelegung gezielt eingestellt werden. Daraus resultiert eine
verbesserte und schnellere Benetzung und verbesserte Verträglichkeit der
Effektpigmente mit den jeweiligen Systemen. Da die LCST- und/oder
UCST-Polymerschicht ferner auch mechanische Belastungen aufnehmen
15 kann, sind die nachbehandelten Effektpigmente auch gegenüber
Scherbelastungen stabiler. Dies ist insbesondere bei entsprechenden
Anwendungen von scherempfindlichen Effektpigmenten, wie z.B.
Aluminiumpigmenten, Effektpigmenten auf Glimmerbasis, von Vorteil. Bei
Metallpigmenten dient die Oberflächenmodifizierung gleichzeitig als
20 Korrosionsschutz.

Bei stark vernetzten LCST- und UCST-Polymerbeschichtungen wird
weiterhin das Bleeding und Blooming der Effektpigmente im Anwendungs-
system stark zurückgedrängt.

25 Durch den Einschluss von Fremdstoffen, wie z.B. Nanopartikeln, Weich-
machern und polymerisierbaren Monomeren, können die Eigenschaften
der Polymerschicht, wie Härte und Vernetzungsgrad (Reversibilität) der
Schicht, zusätzlich beeinflusst werden. So ist es möglich, z.B. Titandioxid-
30 Nanopartikel mit vernetzbarem LCST-Polymer und weiteren Monomeren
als Mischung durch Ausfällung abzuscheiden, wobei die Härte, Ver-
netzungsdichte und Hydrophilie/-Hydrophobie je nach Polymer-Mischung
variiert werden kann. Diese Mischung wird dann an der Oberfläche
vernetzt, wobei je nach Vernetzungsreaktion und Menge an Vernetzer
35 zusätzlich die Eigenschaften der abgeschiedenen Polymerschicht
beeinflussbar sind.

Werden mit Acrylatgruppen modifizierte LCST-Polymere mit z.B. Kaliumperoxodisulfat auf der Oberfläche vernetzt, so wird nicht nur durch die Polymerumhüllung, sondern auch durch die Menge an eingesetztem Peroxodisulfat die Hydrophilie des Effektpigments stark erhöht.

5

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Effektpigmente unter Anwendung der ESA-Methode (Electroacoustic Spectral Analysis) einen isoelektrischen Punkt (pH-Wert bei dem das Zetapotential des Pigments Null wird) im Bereich von 5 bis 10, insbesondere von 6 bis 8.

10

Die oberflächenmodifizierten Effektpigmente zeigen weiterhin eine sehr gute Wetterbeständigkeit, ein sehr gutes Dispergierverhalten und sind aufgrund ihrer Stabilität sehr gut für die verschiedensten Anwendungssysteme geeignet, insbesondere für wässrige und organische Lacke, besonders bevorzugt für Pulverlacke.

15

Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate sind in der Regel scherempfindlich. Die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente mit LCST- und/oder UCST-Polymeren führt zu einer zusätzlichen mechanischen Stabilisierung der Pigmente bei hohen Scherbelastungen oder abrasiven Verarbeitungsverfahren. Die Stabilisierung kann zusätzlich erhöht werden, wenn man den LCST- und/oder UCST-Polymeren noch Nanopartikel zumischt. Derartig stabilisierte Effektpigmente können gegenüber den unbehandelten Effektpigmenten deutlich höheren Scherkräften ausgesetzt werden, ohne Verlust der Plättchenstruktur.

20

25

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente zeigen im Lack eine verbesserte Orientierung und stark verbesserte Farbwerte im Vergleich zu Perlglanzpigmenten, die zur Verbesserung des Leafing-Verhaltens mit einem Silan behandelt worden sind, wie z. B. beschrieben in EP 0 634 459 A2.

30

Die erfindungsgemäß modifizierten Effektpigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Wasserlacke, Pulverlacke, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffe sowie der kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel, sofern sie durch die Polymernachbehandlung

35

entsprechend funktionalisiert wurden, als funktionale Pigmente unter anderem für die Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, als Pigment für den Korrosionsschutz, zum Einfärben von Beton sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshaus-
5 folien, sowie z.B. für die Farbgebung von Zeltplanen geeignet.

Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Partikel auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen
10 Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid crystal polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer-, Glas-, Al_2O_3 -,
15 Graphit- und SiO_2 -Plättchen, etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäß stabilisierten Partikel können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.

Die oberflächenmodifizierten Effektpigmente sind weiterhin geeignet zur
20 Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z.B. Granulate, Chips, Briquets, Würstchen, Pellets, etc. Die Pigmentpräparationen und Trockenpräparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens ein oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten. Die
25 Trockenpräparate müssen dabei nicht vollständig getrocknet sein, sondern können bis zu max. 8 Gew.%, vorzugsweise 3-6 Gew.%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die die
30 erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie
jedoch zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1: **Abscheidung eines Cu-Phthalocyaninblau-Pigments auf einem Perlglanzpigment**

5

10

15

20

100 g Iriodin® 7205 (mit TiO₂ beschichtete Glimmerpigmente der Teilchengröße 10-60 µm, Fa. Merck KGaA) werden mit 300 g Wasser aufgerührt und mit 13 g einer Cu-Phthalocyaninblau Pigment/LCST-Polymerpräparation (1 g Heliogen Blau Pigment, Fa. BASF wird für 1 h unter Verwendung von Zirkonperlen an einer Perlmühle in 10 g Siliconpolymer, Molmasse 5000 g/mol und 10 ml Wasser eindispersiert) versetzt. Es wird unter Rühren auf die LCST-Temperatur des Siliconpolymeren von 62 °C erhitzt, die Temperatur für 45 min gehalten und durch Nacherhitzen bei 85 °C unter Zugabe von 1 g eines Aminoalkyltriethoxysilans und 1 g eines Epoxyalkyltrimethylsilans das mit Aminogruppen modifizierte Polysiloxan-LCST-Polymer immobilisiert, wobei auch der eingeschlossene Farbstoff in der abgeschiedenen Pigmentschicht fixiert wird. Nach dem Abfiltrieren wird das Pigment durch Waschen mit Wasser von nicht immobilisierten Farbstoff befreit und getrocknet.

25

30

Zur Charakterisierung werden 0,9 g Pigment in einen Nitrocelluloselack (ca. 50 % Festkörpergehalt) eingerührt, der resultierende Lack auf Schwarz/Weiß-Kontrastkarten aufgezogen und nach dem Ablüften bei Raumtemperatur unter Verwendung eines X-Rite Farbmessgerätes coloristisch untersucht. Verglichen wird mit dem ursprünglichen Iriodin® 7205 Pigment, das analog coloristisch charakterisiert wird. In der nachstehenden Tabelle ist die Änderung der L-, a-, b-Werte bei 15° und 45° Winkelabstand zum Glanzwinkel (Messgeometrien 45/75 und 45/0) in Bezug auf das ursprüngliche Pigment angegeben. Gemessen wird die über dem weißen Bereich der Kontrastkarte applizierte Lackschicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

Tabelle 1: Farbwertänderung bei Immobilisierung von Heliogen Blau auf Iriodin® 7205 gemäß Beispiel 1

Farbwert	a		b	
Winkelabstand vom Glanzwinkel/°	15	45	15	45
ursprüngliche Probe	-0,57	-1,40	29,03	-10,49
modifizierte Probe	-2,25	-3,65	29,12	-13,18
Abweichung in %	-294,7	-160,7	0,3	-25,6

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Farbe des Pigments in Nähe des Glanzwinkels deutlich in eine grünliche Richtung bei Belegung mit dem blauen Absorptionspigment verändert, während die blaue Körperfärbung des Pigments bei senkrechter Betrachtungsweise zur Lackprobe, sowie deren Grünanteil deutlich verstärkt wird.

Beispiel 2: Abscheidung eines Cu-Phthalocyaninblau-Pigments auf einem Perlglanzpigment

Die Durchführung der Abscheidung des Cu-Phthalocyaninblau-Pigments wird analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei allerdings 50 g Iriodin® 504 (mit Fe₂O₃ beschichtete Glimmerpigmente der Teilchengröße 10-60 µm, Fa. Merck KGaA) in 300 ml Wasser aufgerührt und 16 g der Cu-Phthalocyaninblau Pigment/LCST-Polymerpräparation verwendet werden. Auch die Präparation der Farbkarten für die Bestimmung der coloristischen Eigenschaften verläuft analog. Auch hier kommt es zu einer deutlichen Farbverschiebung in bläulicher Richtung wie die folgende Tabelle 2 aufzeigt.

Tabelle 2: Farbwertänderung bei Immobilisierung von Heliogen Blau auf Iriodin® 504 gemäß Beispiel 2

Farbwert	a		b	
Winkelabstand vom Glanzwinkel/°	15	45	15	45
ursprüngliche Probe	57,43	34,60	28,74	33,09
modifizierte Probe	56,48	31,34	25,68	27,82
Abweichung in %	-1,7	-9,4	-10,6	-15,9

Aufgrund der Ergebnisse in Tabelle 2 resultiert, dass sich die Körperfarbe des roten Iriodin® 504 in Richtung Blau/Grün, die Interferenzfarbe in der Nähe des Glanzwinkels in Richtung Blau verschoben hat.

Beispiel 3: Abscheidung eines Cu-Phthalocyaninblau-Pigments auf einem Perlglanzpigment

Die Durchführung der Abscheidung des Cu-Phthalocyaninblau-Pigments wird analog Beispiel 1 und 2 durchgeführt, wobei auch hier, analog Beispiel 2, 50 g Iriodin® 307 (mit Fe₂O₃ und TiO₂ beschichtete Glimmerpigmente der Teilchengröße 10 - 60 µm, Fa. Merck KGaA) in 300 ml Wasser aufgerührt werden, jedoch hier nur 7 g einer Cu-Phthalocyaninblau Pigment/LCST-Polymerpräparation verwendet wird, die die doppelte Menge an Heliogen Blau enthält. Auch die Präparation der Farbkarten für die Bestimmung der coloristischen Eigenschaften verläuft analog. Auch hier kommt es zu einer deutlichen Farbverschiebung in bläulich/grünlicher Richtung wie die folgende Tabelle 3 aufzeigt.

Tabelle 3: Farbwertänderung bei Immobilisierung von Heliogen Blau auf Iriodin® 307 Stargold gemäß Beispiel 3

Farbwert	a		b	
Winkelabstand vom Glanzwinkel/°	15	45	15	45
ursprüngliche Probe	2,23	2,32	69,85	69,85
modifizierte Probe	0,91	4,45	61,17	20,81
Abweichung in %	-59,19282	99,6	-12,4	-70,2

Die Ergebnisse in Tabelle 3 der Modifizierung von Stargold Iriodin® 307 mit dem blauen Absorptionsfarbstoff Heliogen Blau zeigen, dass sich die Interferenzfarbe nahe des Glanzwinkels deutlich in Richtung Grün verschiebt. Die Körperfärbung bei der senkrechten Betrachtung der pigmentierten Lackfläche wird in rötlich/blauer Richtung verschoben.

Patentansprüche

1. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einer oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.
2. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung Schichtdicken von 2 - 500 nm aufweist.
3. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die LCST-Polymeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyalkylenoxid-Derivate, olefinisch modifizierten PEO-PPO-Copolymeren, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulosen, Poly-(N-isopropylacrylamide) und Polysiloxanen sowie deren Gemische.
4. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die UCST-Polymeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Polystyrole, Polystyrol-Copolymere und Polyethylenoxid-Copolymeren oder deren Gemische.
5. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST-Polymer ein mit olefinischen Gruppen modifiziertes Polysiloxan oder ein Polyether ist.
6. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung zusätzlich Nanopartikel, polymerisierbare Monomere, Weichmacher, Antioxidantien, Rußpartikel, Mikrotitan oder deren Gemische enthält.

7. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung 0,001 bis 150 Gew. % an Additiven bezogen auf das eingesetzte Polymer enthält.
- 5 8. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten um holographische Pigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente, Metalleffektpigmente, goniochromatische Pigmente, BiOCl-Pigmente, Glimmer, Al_2O_3 -
10 Plättchen, Glasplättchen und/oder SiO_2 -Plättchen handelt.
9. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektpigmente auf natürlichem oder synthetischem Glimmer, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas-,
15 Keramik- oder Graphitplättchen basieren.
10. Durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Farbmitteln um Cu-Phthalocyaninblau, Heliogen Blau, Carminrot, Berliner Blau, Azopigmente, Azofarbstoffe, Perylenpigmente, Liquid
20 Crystal Polymers, Fluoreszenzpigmente oder deren Gemische handelt.
11. Verfahren zur Herstellung von durch Farbmittel oberflächenmodifizierten Substraten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST- und/oder UCST-Polymer durch Ausfällung in Wasser und/oder einem organischen Lösemittel auf die Substratoberfläche aufgebracht und irreversibel immobilisiert wird.
25
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass übliche Additive dem Polymer zugesetzt werden.
30

13. Verwendung der durch Farbmittel oberflächenmodifizierte Substrate nach Anspruch 1 in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, zum Laserschweißen, als Lichtschutz, als Pigment für den Korrosionsschutz sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

14. Formulierungen enthaltend die oberflächenmodifizierten Substrate nach Anspruch 1.